

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-195116

⑪ Int. Cl.⁴C 08 G 18/08
18/48
18/76

識別記号

1 0 3
CHQ
CHQ

庁内整理番号

7019-4J
7019-4J
7019-4J

⑬ 公開 昭和60年(1985)10月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 熱可塑性ポリウレタンエラストマの製造方法およびそれらの用途

⑮ 特 願 昭60-27585

⑯ 出 願 昭60(1985)2月16日

優先権主張 ⑰1984年2月16日⑱西ドイツ(DE)⑲P3405531.2

⑳ 発 明 者 ヴイルヘルム・ゴイエ ドイツ連邦共和国 デイ-5090 レーヴアーケーゼン
ルト 1、ハーバーシュトラッセ 48㉑ 発 明 者 ユールゲン・ヴィンク ドイツ連邦共和国 デイ-5090 レーヴアーケーゼン
ラー 3、ゲルハルト・ハウプトマン・シュトラッセ 14-16㉒ 発 明 者 ハンス・ヴァークナー ドイツ連邦共和国 デイ-4047 ドルマゲン 1、ティツ
イアン・シュトラッセ 13㉓ 出 願 人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーヴアーケーゼン・バイエルヴェルク
ゲゼルシャフト (番地なし)㉔ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 熱可塑性ポリウレタンエラストマ
の製造方法およびそれらの用途

2. 特許請求の範囲

(1) (A) ジイソシアネート

(B) 比較的高分子量のポリオールおよび

(C) ジオール鎖長延長剤

を成分(A)のNCO基の成分(B)+(C)のOH基に対して実
質的に等しい当量比として

(D) 熱可塑性ポリマおよび、場合によって

(E) 酸化防止剤および/またはUV-吸収剤お
よび/または光安定剤の存在下で反応させること
による熱可塑性ポリウレタンエラストマの製造方
法において、硬質セグメントの色分れによる真珠
光のない低温での可換性および大きな機械的強度
を示し、かつ1.10~1.17 Mg/m³の低い密度と
55~80のショアD硬度を有する硬質および弾
性的な均質な熱可塑性ポリウレタンエラストマを
製造するために、下記の成分:

(A) 4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタンまたは

2,4'-ジイソシアネートジフェニルメタンが5モル
%以下、好ましくは0.5~5モル%の異性体混合
物、(B) 800~3000の範囲の分子量を有する比較的高
分子量の他のポリヒドロキシル化合物と随意に混
合される分子量が800~3000、そして好ましく
は1000~1500のポリテトラメチレンエーテル
ジオール(成分(A)の成分(B)に対するモル比が5:
1~300:1の間そして好ましくは6.5:1~
1.5:1の間)、(C) 主鎖長延長剤ジオールおよび97:3~72:
28そして好ましくは94:6~87:13のモ
ル比の一種またはそれ以上の共鎖長延長剤ジオー
ルの混合物であって、主鎖長延長剤が1,4-ブタン
ジオールまたは1,6-ヘキサジオールでありそし
て第二の鎖長延長剤が分子量が62~399の範
囲のジオール好ましくは1,6-ヘキサジオール、
1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジ
プロピレングリコール、トリプロピレングリコー
ルまたはハイドロキノンジ-β-オキシエチルエー

テルである前記混合物、

(1) (熱可塑性ポリマとして)成分(A)~(C)を基準として5~25重量%の量そして好ましくは6~15重量%の量、好ましくはグラフト基準としての30~50重量%のブタジエンおよびスチレンおよびアクリロニトリルそして随意にメチルメタクリレート、熱可塑性樹脂成分を含むグラフトゴム、および

(2) 0.1重量%の量の酸化防止剤および/またはUV-吸収剤および/または光安定剤を用いることを特徴とする前記熱可塑性ポリウレタンエラストマの製造方法。

(3) 成分(C)が主鎖長延長剤としての85~93モル%の1,4-ブタンジオールおよび共鎖長延長剤としての15~7モル%の1,6-ヘキサジオールの混合物であることを特徴とする前記特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) ポリテトラメチレンエーテルジオールに対して成分(B)を基準として60重量%までのその他の高分子量ポリオール、好ましくは1,4-ブタンジ

UV-吸収剤および/または光安定剤と共に用いることを特徴とする前記特許請求の範囲第1項ないし第5項の中のいずれか一項に記載された方法。

(7) 熱可塑性グラフトゴムを7~15重量%の量でそして好ましくは9~12重量%の量で用いることを特徴とする前記特許請求の範囲第1項ないし第6項の中のいずれか一項に記載された方法。

(8) 熱可塑性ポリウレタンエラストマを反応押出機を用い特にドイツ特許公開公報第2854409号の記載にしたがってワンショット法により製造することを特徴とする前記特許請求の範囲第1項ないし第7項の中のいずれか一項に記載された方法。

(9) 押出し、そして特に射出成形法により前記特許請求の範囲第1項ないし第8項に記載された方法により得られるポリウレタンエラストマの、低温における特に大きな可撓性および耐衝撃強度を示すプラスチック成形物そして、特に低密度および極めて大きな硬度の硬質射出成形物そして、特に自動車産業においてそしてスキー靴の製造に

オールアジピン酸エステルおよび1,4-ブタンジオールエチレングリコールアジピン酸エステルを加えることを特徴とする前記特許請求の範囲第1項または第2項記載の方法。

(4) 平均分子量1000~1500を有するポリテトラヒドロフランを成分(B)として用いることを特徴とする前記特許請求の範囲第1項ないし第3項の中のいずれか一項に記載された方法。

(5) 約1800~2500の分子量を有するポリテトラメチレンエーテルジオールおよび1,4-ブタンジオールアジピン酸エステルの混合物を成分(B)として用いることを特徴とする前記特許請求の範囲第1項ないし第4項の中のいずれか一項に記載された方法。

(6) フェノール性酸化防止剤、好ましくは2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールおよびペンタエリトリット-テトラキス-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-オキシフェニル)-プロピオネートを酸化防止剤として1,2,2,6,6-ペンタアルキルピペラジン誘導体またはシアノアクリレート誘導体を添加とする

において用いられるプラスチック成形物の製造のための用途。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は硬質および弾性的で、均一に染色可能であり、実質的に黄変せず耐加水分解性であって低温可撓性と低温におけるすぐれた耐衝撃強度、抗張力および大きな弾性率を示しセグメントの好ましくない真珠様の色分れがなく、かつ1.10~1.17 Mg/m³の比較的低い密度と55~80の大きなショアD強度を有するポリウレタンエラストマの製造方法に関する。

反応される成分は：

- (A) 4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタンまたは少量の2,4-異性体を有するその混合物、
- (B) 分子量が800~3000の範囲のポリテトラメチレンエーテルジオール、
- (C) 所定のモル比のジオール鎖長延長剤、好ましくは1,4-ブタンジオールおよび1,6-ヘキサジオールの混合物および

(D) 酸化防止剤およびU.V.-吸収剤および／または光安定剤の存在下での特定のグラフトゴムであって、これらの成分は正確に決められた範囲で互いに反応させられる。熱可塑のポリウレタンとしては、これらのポリウレタンエラストマは低い密度、低温でのすぐれた耐衝撃強度ならびに大きな強度および引裂伝播抵抗値を有する。

これらの材料の弾性は極めて大きくそしてそれらの硬度のセグメントは好ましくない不均一な染色又は着色を生じさせる真珠様構造をもたらすように色分れ(segregation)することがない。これらの高弾性および高剛性の材料は任意の種々の方法によって、好ましくは自己洗浄形の二重スクリーミ混練機中において行なわれるワンショット反応法で製造される。

本発明はまた低温での衝撃抵抗性のある特に自動車およびスキー靴用のプラスチック製品の押出し成型そして特に射出成型による製造のための前記材料の用途に関する。

の実施例によれば、特にポリエステルウレタンエラストマの連鎖が、1,4-ブタンジオールによって延長される。このような製品の剛さが約40 MPaに増大させられればそれらの低温下での耐衝撃強度は極めて適切なものとなる(衝撃／引張試験において約20～40)。ポリエステルウレタンエラストマの連鎖を前記ドイツ特許公開公報第2854409号の実施例による1,4-ブタンジオールを唯一の鎖長延長剤として延長させても、得られるエラストマは真珠様構造を示しそしてすでに前述したような性質のためにスキー靴の分野では用いることができない。

ドイツ特許公開公報第2854407号によれば、ポリエーテルまたはポリエステルならびにグラフト誘質として作用する65～75重量%のエラストマ成分およびその上にグラフトされる5～35重量%の一種又はそれ以上のモノマのグラフト生成物に基く熱可塑性ポリウレタンの熱可塑性配合物が同様にして得られる。これらのポリエーテルによって得られる配合物の低温での耐衝撃強度は

〔従来の技術〕

ポリテトラメチレンエーテルジオール、ジイソシアネートおよび鎖長延長剤からのポリウレタンエラストマの合成の原理は知られている。しかし、比較的高分子量のポリテトラメチレンエーテルジオール(ポリテトラヒドロフランジオール)(ポリエーテルの分子量が1200～1500)から硬度の大きなポリウレタンエラストマを製造しようとする場合にはジイソシアネート(ジフェニルメタンジイソシアネート、“MDI”)のポリエーテルジオールに対するモル比が約8:1又はそれ以上に増大するとこれらのエラストマは通常硬質および軟質のセグメント間で著しい色分れを示す。これは顕著な真珠光として、または染色あるいは着色の場合には射出成形物中の著しい縞となってあらわれる。強度値、特に引裂伝播抵抗はこの真珠光(色分れ)によって大きく低下し、その結果厚味の薄い構成部材(たとえばスキー靴の締付部分)でははがれに対する抵抗性が小さくなり過ぎる。

ドイツ特許公開公報(DE-OS)第2854409号

より劣っており、そして色分れ現象(真珠光)も解消されない。これらの製品の強度はこの色分れの結果低下させられる。

真珠光に関する同様な結果は欧州特許出願(EP-A)第12343号中に記載された方法によっても生じる。この場合には、比較的高分子量のポリヒドロキシル化合物として比較的高分子量のポリプロピレンオキシドおよびポリエチレンオキシドが主として用いられる。これらの製品の黄変はドイツ特許公開公報第2854409号によって生じるものと同様に極めて著しくそれらの低温での耐衝撃強度は不適当でありそしてそれらの強度／弾性率は改善を必要とする。この場合にもまた特定のポリマーまたはグラフトポリマーが安定剤と共に押出しの間の製品の劣化防止のために用いられている。

米国特許明細書(US-PS)第47947号によれば、熱可塑性ポリウレタンに加えて、随意にフェノール性酸化防止剤およびU.V.-吸収剤と混合されたABS-グラフトポリマーおよび分子量50000～

1,500,000を有するアクリル酸エステル(メチルメタクリレートおよびブチルメタクリレートのホモポリマ、メチルメタクリレートおよびエチルアクリレートのコポリマおよびメチルタクリレート、*n*-ブチルアクリレートおよびスチレンのターポリマ)の形態の0.5~10重量%の加工助剤が用いられている。アクリル酸エステルを加工助剤として用いることにより、押出しによる処理を改善することが可能である。

この方法によっても、低温においてさえも比較的強度値の低い真珠様製品が生じる。ここで使用されるABS型のもは大きなスチレン含有分を有する。欧州特許出願第4939号には押出しおよびカレンダー掛けされたポリウレタンエラストマの製品のために、たとえば1,4-ブタンジオールと1,6-ヘキサジオールとのジオール混合物の鎖長延長剤を90~99重量%または1~10重量%の量で用いることが記載されている。この欧州特許出願第4939号中にはグラフトゴムの使用については記載されていない。硬質ポリウレタンを用いる

る。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明によればこの目的は特定のポリテトラメチレンエーテルジオールを選択し、そして二種の鎖長延長剤の所定量比の特定の混合物を用い、そしてこれと共に選択された組成の熱可塑性グラフトゴム、酸化防止剤および/又はUV-吸収剤および/又は光安定剤を同時に用いることによって達成される。

したがって本発明は

(A) ジイソシアネート

(B) 比較的高分子量のポリオールおよび

(C) ジオール鎖長延長剤

を成分(A)のNCO基の成分(B)+(C)のOH基に対して実質的に等しい当量比として

(D) 熱可塑性ポリマおよび、場合によって

(E) 酸化防止剤および/又はUV-吸収剤および/又は光安定剤の存在下で反応させることによる熱可塑性ポリウレタンエラストマの製造方法において、硬質セグメントの色分けによる真珠光のない低温

場合には、この欧州特許出願第4939号中で権利範囲に記載された製品は顕著な真珠光を示した極めて著しく黄変する。ポリウレタン熱可塑性樹脂を生成する反応後にヘキサメチレンジイソシアネートがUV照射後の過度に低下された強度値を示す。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ここで本発明の目的はポリエーテルジオール、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびジオール鎖長延長剤の厳密な組成物(すなわちテトラヒドロフランジオール/モル当りについて少なくとも5モルのジオール鎖長延長剤)から、硬質セグメントの均質な分布を示し(硬質セグメントの真珠様の不均質な分離がない)、低温での耐衝撃性、引張強度にすぐれかつ弾性率が高く、そして黄変が極めて僅かであり、均一に染色することができ、容易に押出しが可能であり、そして特に射出成形されて自動車産業用のまたスキー靴の製造における比較的 low 密度の成形物とすることのできる熱可塑性ポリウレタンエラストマを製造することにあ

での可換性および大きな機械的強度を示し、かつ1.10~1.17 Mg/m³の低い密度と55~80の Shore D 硬度を有する硬質および弾性的な均質な熱可塑性ポリウレタンエラストマを製造するために下記の成分を用いることを特徴とする:

(A) 4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタンまたは2,4'-ジイソシアネートジフェニルメタンが5モル%以下、好ましくは0.5~5モル%そしてより好ましくは0.5~3.5モル%の異性体混合物、

(B) 800~3000の範囲の分子量を有する比較的高分子量の他のポリヒドロキシル化合物と随意に混合される分子量が800~3000そして好ましくは1000~1500のポリテトラメチレンエーテルジオール(成分(A)の成分(B)に対するモル比が6:1~50:1好ましくは8:1~15:1それより好ましくは9:1~13:1の間)、

(C) (a)主鎖長延長剤および(b)97:3~72:28そして好ましくは94:6~87:13のモル比の一種またはそれ以上の共鎖長延長剤であって主鎖長延長剤(a)が1,4-ブタンジオールまたは1,6-

ヘキサンジオールであり、ここで共鎖長延長剤(b)が一種またはそれ以上のその他のジオール、好ましくは1,6-ヘキサンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジ-およびトリプロピレングリコール又はヒドロキノンジ-β-オキシエチルエーテルであるもの、

(d) (熱可塑性ポリマとして) 成分(A)~(C)を基準として5~25重量%の量そして好ましくは6~15重量%の量のブタジエン基質グラフトゴム、好ましくはグラフト基質としての30~50重量%のブタジエンおよびグラフトモノマとしてのスチレンおよびアクリロニトリルの熱可塑性樹脂成分を含むグラフトゴム、および

(e) 0.1~3重量%の量のフェノール性酸化防止剤および/又はUV-吸収剤および/又は光安定剤。

本発明によるポリウレタンエラストマの製造のためには、2,4-異性体含有分が5モル%までの4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタンが成分(A)として用いられる。以下詳細に説明するように、このジイソシアネートはまた少量のジオール(C)に

および/又はエタンジオールの混合アジピン酸エステルを含有させることが好ましい。このようなポリエーテルジオールおよび/又はポリエステルジオール混合物の分子量は好ましくは1800~2500の範囲にある。

成分(A)の成分(b)に対するモル比は5:1~300:1、好ましくは6:1~50:1、そしてより好ましくは6.5:1~15:1の間にある。8:1~13:1の間の比が特に好ましい。この種の生成物はエラストマに55~80そして好ましくは63~72のショアD硬度を生じさせる。

1,4-ブタンジオールまたは1,6-ヘキサンジオールを主成分(a)として、かつ一種又はそれ以上(たとえば2, 3あるいは4種類)の分子量が62~399の範囲のその他のジオール(b)、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールおよびヒドロキノンジ-β-オキシエチルエーテルを共鎖長延長剤(b)として含む鎖延長剤混合物が鎖長延長剤混合物(c)として用い

によって改質されていてもよい。

分子量が約800~3000のポリテトラメチレンエーテルジオール(ポリテトラヒドロフランジオール)を比較的高分子量のポリヒドロキシル化合物(B)として用いねばならない。平均分子量が約1000~1500のものを用いると特に効果的であることが判明した。

他の比較的高分子量のポリヒドロキシル化合物、たとえばその他のポリエーテルあるいはポリエステルまたはポリカーボネートをポリテトラメチレンエーテルジオールに対して60重量%までの量そして好ましくは40重量%以下の量で添加混合してもよい。このような比較的高分子量のポリオールはたとえばドイツ特許公開公報第2854409号中に記載されている。しかし、これらのその他のポリオールは一般に低温での耐衝撃強度に悪影響を及ぼし、したがって本発明の方法の具体例にとっては好ましくない。その他の比較的高分子量のポリオールに関する限りは、1,4-ブタンジオールアジピン酸エステルまたは1,4-ブタンジオール

られる。97~72モル%の1,4-ブタンジオールおよび3~28モル%の1,4-ヘキサンジオールの混合物を用いることが好ましく、94~87:6~13のモル比が特に好ましい。1,6-ヘキサンジオールを主成分としてかつ1,4-ブタンジオールを共鎖長延長剤として用いると、得られる生成物が弾性に乏しくしたがって1,4-ブタンジオールを主成分とする最適比には対応しない。

共鎖長延長剤(C)-(b)はまたジイソシアネートジフェニルメタン(MDI)を介して導入してもよい。このように本発明によれば、室温で液状のジ-またはトリプロピレングリコールおよびMDIの混合物を用いてもよい。

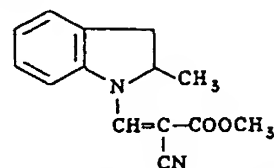
使用されるブタジエン基質のグラフトゴム(d)は好ましくは30~50重量%のエラストマ成分としてのブタジエンおよびスチレン、アクリロニトリル、そして場合によってはグラフトモノマ成分としてのメタクリレートを含むグラフトゴムである。90:10~50:50の重量比でのスチレンとアクリロニトリルのモノマ混合物がグラフト

モノマ成分として好ましく用いられる。

酸化防止剤および／又はUV-吸収剤および／又は光安定剤が成分(四)として、全成分の全量を基準として0.1〜3重量%の量で用いられる。安定剤の混合物を用いることが好ましい。

適当な酸化防止剤は欧州特許出願第12343号に記載された形式のそれ自体は公知の任意の生成物である。好ましい酸化防止剤はたとえば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールおよびペンタエリスリット-тетラキス-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-オキシフェニル)-プロピオネート〔イルガノックス(Irganox)1010、チバガイギー(Ciba Geigy)の製品〕などのような立体回転抑制フェノール類を基質とするものである。

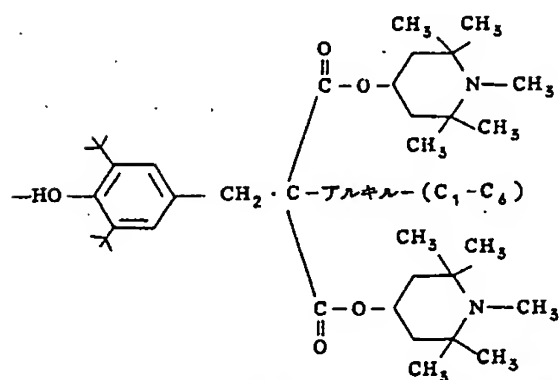
使用されるUV-吸収剤はたとえば〔チヌビン(Tinuvin)326、327、328またはチヌビンP(チバガイギー社の製品、登録商標名)、ヒドロキシベンゾフェノン誘導体等のような2-(2'-オキシフェニル)ベンゾトリアゾール誘導体などのような従来技術の製品である。特に好ましいUV-吸収剤は、



(バイエル-UV-吸収剤340)

好ましい光安定剤は2,2,6,6-テトラアルキルピペラジンを基質とするものであり、1,2,2,6,6-ペンタアルキルピペラジンを基質とする光安定剤が特に好ましい。

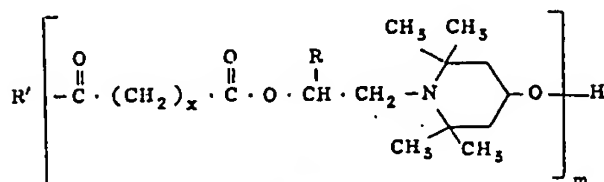
ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体の例はドイツ特許公告公報(DE-AS)第1794/44号の5〜7欄に記載されている。適当な光安定剤の例はセバシン酸と4-オキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペラジンのビス-エステル(チヌビン770)であるが特に：



(たとえばチヌビン/44 登録商標名)

(式中、 \rightarrow = *t*-ブチル基)

などのようなペンタメチル誘導体、およびたとえば：



(式中、 $x=2\sim 10$ 、 $R=H$ 、 CH_3 、 R' =アルキル、シクロアルキル、分子量3000、たとえばチヌビン622(登録商標名) $n=2$ ； $R=H$ ； $R'=CH_3$)などのようなN-置換

換誘導体のオリゴマまたはポリマである。

用いられる光安定剤がチヌビン/44の場合のように同一分子内にテトラアルキル基または(好ましくは)ペンタアルキル(たとえばペンタメチル)基に加えてフェノール性酸化防止剤の基(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールのような立体回転抑制フェノール基)を含む場合には、フェノール性の酸化防止剤を用いる必要はない。

ポリウレタン反応はもちろん通常の触媒、離型剤、帯電防止剤、防炎剤、充填物、ガラスせん維および顔料の存在下で行なってもよい(たとえばドイツ特許公開公報第2854409号、同2920501号およびドイツ特許第3329775号参照)。適当な触媒はたとえば第三級アミン、有機金属化合物、特に有機スズ、鉛およびチタン化合物、たとえば酢酸(II)スズ、エチルヘキサ酸(II)スズ、ジブチルスズジラウレート又は酢酸鉛である。

適当な離型剤としてはワックスまたは油類、およびたとえばドイツ特許公開公報第2204470号中に記載された形式のカルボキシル、エステル、

アミド、ウレタン又は尿素基を含む長鎖化合物が挙げられる。

本発明による方法において成分(A)～(C)が用いられる量は一般にジイソシアネートのOH-化合物に対するNCO-OH比が0.9～1.2そして好ましくは1.01～1.08の間となるようにして選択される。

本発明によるポリウレタンは、たとえばポリウレタンを公知の態様で生成し、そして次いでこのようにして生成されたポリウレタンを別の段階でグラフトゴムと共に混合（共押出し）することによって製造される。

たとえばドイツ特許公開公報第28/4409号によるワンショット法を用いることが好ましく、この方法ではグラフトゴム(D)を先ず自己洗浄型の二軸スクリー混練機中に導入し次いでポリウレタン成分(A)～(C)を添加する。ポリオールを反応スクリーに導入する前にこれをジイソシアネートと反応させてNCO-含有プレポリマーを生成させてもよい。本発明による材料はさらにサーモプラストに通常用いられている処理装置好ましくは射出成形機

中でさらに処理される。

〔作用〕

本発明によるポリウレタンエラストマーの大きな利点はそれらが何等の面倒な色分け、すなわち硬質セグメントの乳白真珠光を生じないことにある。これによって比較的大型の射出成形物を面倒な色縞を生じることなく良好に染色ないしは着色することができる。これに対してグラフトゴム(D)および鎖長延長剤混合物を用いない場合には、低温での耐衝撃抵抗性および6.3～7.2のショアD硬度値を示す。ポリテトラメチレンエーテルジオール（ポリエーテルの分子量約1500）を基質とする硬質の熱可塑性ポリウレタンはこのような面倒な真珠光を示す。

本発明による新規なポリウレタンエラストマーは低温における優れた耐衝撃強度を示す。熱可塑性ポリエステルウレタンとは異なってそれらは-20℃の温度でDIN53443によるシャッターテスト（1mの高さから落下される50kgの重量）に耐える。衝撃／引張強度試験において極めて良好な

破断伸び値が得られる。ポリテトラメチレンエーテルジオール／ポリエステルジオールを基質とする本発明によるエラストマーは40～100%の破断伸びを示すが、これに対して純粋なポリテトラメチレンエーテルジオール製品は100～200%以上の破断伸びを示す。この好ましい値は一つにはまた実施例において記載する酸化防止剤・UV-吸収剤／光安定剤の組合せにも由来する。これらの添加物を用いないと押出しの間に熱的な損傷が生じ得るので前記の値はそれ程好ましくない。

本発明によるポリウレタンエラストマーの+20℃において測定した-20℃に対する脆化係数は約1:1.7～1:2.5（DIN53445における所定の屈曲における撓み応力によって決定）に達する。本発明に対応しない熱可塑性ポリエステルウレタンは一般に1:2.5～1:3あるいはそれ以上の極めて高い脆化係数を示す。これらの新規な材料、特にポリテトラメチレンエーテルジオールを基質とする材料は約1.1/Mg/m³の程度の密度を有する。これはスキー靴の殻体の場合には大きな利点

を有する。熱可塑性ポリエステルウレタン（密度約1.24 Mg/m³）に比較すると密度は約10%低下されている。

本発明によるポリウレタンエラストマーの弾性は著しく増大される。熱可塑性ポリエステルウレタンが最大で40%の弾性を示すのに対して、本発明による熱可塑性ポリエーテルポリウレタンコポリマーは約50%の増大された弾性値を示す。

本発明によるポリウレタンエラストマーは大きな引裂伝播抵抗を示す。これは自動車またはスキー靴の構成部分の場合には極めて重要である。しかし本発明による鎖長延長剤の混合物を単一の鎖長延長剤に置き換えると引裂伝播抵抗はグラフトゴム(D)を用いた場合においてさえも著しく低下する。

本発明を以下の実施例によって説明するがこれらにおいて量は別記しない限り重量部で示される。

〔実施例〕

二軸スクリー混練機を用いる本発明による熱可塑性エラストマーの製造
自己洗浄型のスクリーを有しそして約20℃

オートムの混練部材を有するワーナーおよびプライダラ (Werner & Pfleiderer) ZSK 53V 二軸スクリュウ混練機を各実施例において用いる。処理部は別々の1/2の加熱可能なハウジングからなりその長さはスクリュウ直径の約20倍に相当する。

スクリュウ混練機ならびにスクリュウの混練および搬送部材の機能および懸架などの詳細はワーナーおよびプライダラ報文およびドイツ特許公開公報第2302564号中に記載されている。混練機中における反応混合物の滞在時間は一般に0.3ないし30分そして好ましくは0.5ないし4分間である。スクリュウハウジングの温度は約60℃ないし300℃(供給帯域中では約80~280℃; 押出機の中央部では約100ないし300℃そして排出帯域では約120ないし250℃)である。押出機から放出される溶融物はそれ自体公知の方法によって冷却されかつ大きさが減少される。

この熱可塑性ポリウレタンエラストマは以下に記載する量(重量部)の出発物質から生成される:

実施例 /

- (a)ポリテトラメチレンエーテルジオール / 5.27重量%
(分子量1000)
ポリテトラメチレンエーテルジオール / 5.27重量%
(分子量2000)
2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール 0.12重量%
ペンタエリトリット-テトラキス-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート 0.21重量%
[イルガノックス(Irganox)-1010、チバガイギ(Ciba-Geigy)の製品]
シアノアクリル酸エステル[UV-吸収剤340、バイエル社(Bayer AG)の製品] 0.15重量%
(b)1,4-ブタンジオール 12.22重量%
1,6-ヘキサジオール 1.37重量%
(c)2,4'-異性体25%重量%を含む4,4'-ジソシアネートジフェニルメタン 45.21重量%
(d)ステアリンアミド 0.15重量%
(e)グラフトゴム(ブタジエン50重量%、スチレン35重量%およびアクリロニトリル14重量%を含有) 10.00重量%

NCO:OH比は1.06:1である。

ギアポンプによって成分(a)を120℃に保たれた貯蔵容器から二軸スクリュウ押出機のハウジン

グ2に圧注する。ジオール混合物(b)も小型ピストンポンプによって室温のハウジング2に導入する。成分(c)はギアポンプによって60℃の温度のハウジング3中に圧注する。成分(d)および(e)は計量スクリュウによって粉末形態でハウジング1中に導入する。

混練機の種類々のハウジングは以下の温度に調節した。

ハウジング	1	2	3	7	9	11	12	ヘッド
温度	100	210	210	200	180	160	100	190℃

三日間保存した後、通常の射出成形機中で射出成形して試験試料を15時間110℃で調質したところ、得られた熱可塑性ポリウレタンエラストマは表1に示すような機械的特性を示す。射出成形した試験試料の固化挙動は好ましいものでありそしてそれらの未処理強度は大きい。そうでないと硬質のセグメントについて面倒な分離縞を生じる着色はおこらなかった。低温衝撃強度値はこれと同程度の剛さのサーモプラスティックについて極めて良好である。(衝撃/引張強度試験:158%破

断伸び)。

表 1

試験 (実施例1のエラストマ)	DIN規格	値	単位
100%モジュラス	53 504	31.6	MPa
300%モジュラス	53 504	51.2	MPa
引張強度	53 504	53.3	MPa
破断伸び	53 504	310	%
ショア硬度A/D	53 505	98/69	(A/D)
弾性度	53 512	51	%
耐摩耗性	53 516	19	mm ³
引裂伝播抵抗	53 515	170	KN/m
23℃における所定の屈曲における撓み応力	53 452	34.9	MPa
-20℃における所定の屈曲における撓み応力	53 452	69.7	MPa
-10℃での衝撃/引張強度試験		158	%
密度	53 479	1.11	Mg/m ³
収縮率		0.5	%

1.11/Mg/m³で密度は低く引裂伝播抵抗は高い。
+23℃の所定屈曲における撓み応力の-23℃での値に対する比から決定した脆化係数は1:2に達する。

実施例2

ポリテトラメチレンエーテルジオールおよび
1,4-ブタンジオール/アジピン酸ポリエステルジ
オールの混合物からなる比較的高分子量のポリオ
ール

- (a) ポリエーテルテトラメチレンエーテルジオール 14.53重量%
(OH価56.2)
- 1,4-ブタンジオール/アジピン酸ポリエステル
ジオール(OH価51.9) 14.53重量%
- 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール 0.12重量%
イルガノックス-1010 0.20重量%
- チヌビン(Tinuvin)-622 0.15重量%
(いずれもチバガイギー社の製品)
- 2,2'-6,6'-テトライソプロピルジフェニル
カルボジイミド 0.15重量%
- (b) 1,4-ブタンジオール 13.08重量%
1,6-ヘキサンジオール 1.45重量%
- (c) 4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン 45.64重量%
- (d) カルナウバワックス 0.15重量%
- (e) グラフトゴム(実施例1と同様) 10.00重量%

NCO:OH比は1.06:1である。

製造およびその後の処理は実施例1と同様にし

ポリオール範囲(純粋なポリテトラメチレンジ
オール)におけるほど良好ではないが好ましい。

実施例3~11

表3に示す組成物3~11を用い実施例1およ
び2と同様にして本発明の熱可塑性ポリウレタン
を生成する。実施例3~11は鎖長延長ならびに
グラフトゴムの種類および量を变化させた場合を
表わし、二種の鎖長延長剤の相互の比は実施例8
および9において変えられている。

実施例11ではポリテトラメチレンエーテルの
一部を比較的高分子量のポリエステルジオールに
よって置換えている。

実施例1~11記載のポリウレタンエラストマ
は標準的な市販の射出成形機中において熱可塑的
に処理する。それらは硬質セグメントの分離を極
とんど示さずしたがって何等支障なく着色するこ
とができる。それらは熱可塑性ポリウレタンにつ
いて低温で大きな可撓性および大きな衝撃強度を
示す。さらにそれらは処理中の良好な初期弾性度
を顕著に示す。それらの機械的特性を表4に示す。

て行なり。機械的特性を表2に示す。

表2

(実施例2のエラストマ)	DIN規格	値	単位
100%モジュラス	53 504	31.4	MPa
300%モジュラス	53 504	54.4	MPa
引張強度	53 504	54.9	MPa
破断伸び	53 504	301	%
ショア硬度A/D	53 505	98/69	
弾性度	53 512	49	%
引裂伝播抵抗	53 515	197	KN/m
23℃における所定の屈曲に おける撓み応力	53 452	38.7	MPa
-20℃における所定の屈曲 における撓み応力	53 452	89.3	MPa
-10℃での衝撃/引張強度 試験		52	%
密度	53 479	1.13	Mg/m ³

このサーモプラスティックは射出成形によって真珠う
のない良好な成形物を形成することができる。引
張強度および引裂伝播抵抗はいずれも大きい。い
温特性は実施例1に示した本発明による好ましい

本発明による実施例3および4はグラフトゴム
(d)5重量%を含有することを特徴とする。これに
よれば10重量%の好ましいグラフトゴム含有分
によって特徴づけられる本発明による実施例1、
5~7におけるほどではないがポリウレタン中の
分離が減少される。

共鎖長延長剤の含有分が低くても硬質セグメン
トの僅かな分離が明らかである。これはたとえば
4モル%の1,6-ヘキサンジオール(および96モ
ル%の1,4-ブタンジオール)を含有しそしてした
がって共鎖長延長剤の6~13モル%の好まし
い範囲外にある本発明の組成物8中において生じる
13モル%以上の共鎖長延長剤を用いると(実施
例9)、成形物の初期弾性度が僅かに損なわれそ
して射出成形機での射出サイクルが長くなる。こ
れと同様な作用はグラフトゴムの比較的大きな含
有分についても生じる(実施例10、グラフトゴ
ム20重量%)。

本発明による実施例11は実施例2の“軟質”
変形物に対応する。

表 3
本発明による実施例

成分 実施例(重量%)

		3	4	5	6	7	8	9	10	11
ポリテトラメチレンエーテルジオール (OH価/12)	a	19.2	15.3	17.9	16.2	14.3	15.3	15.0	14.3	
ポリテトラメチレンエーテルジオール (OH価56)	a	19.2	15.3	17.9	16.2	14.3	15.3	15.0	14.3	15.6
1,4-ブタンジオールアジピン酸エステル (OH価52)	a									15.6
2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール	a	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イルガノックス1010(実施例/参照)	a	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2 ^{***)}	0.2	0.2	0.1	0.2
シアノアクリル酸エステル(UV-340) (実施例/参照)	a	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
カルボジイミド(実施例/参照)	a									0.2
1,4-ブタンジオール	b	15.5	13.7	10.7	11.7	12.9	12.9	11.1	10.3	12.5
1,6-ヘキサジオール	b	1.2	1.5	1.3	1.3	1.4	0.6	3.0	1.1	1.4
4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン (2.5%の2,4'-異性体を含む)	c	43.0	48.6	41.4	43.8	46.6	45.3	45.3	39.3	44.0
カルナウバワックス	d	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
グラフトゴム(実施例/参照)	e	5.0 ^{*)}	5.0	10.0	10.0 ^{**)}	10.0	10.0	10.0	20.0	10.0
NCO:OH比 A:B+C		1.03	1.03	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.08	1.06

*) 30%のブタジエングラフトベースおよびスチレン/アクリロニトリル(45:25)を含むグラフトゴム

**) 実施例(1)および*) (1:1)によるグラフトゴムの混合物

***) イルガノックス1010に代えてチヌビン(チバガイギ)をここでは用いた。

表 4

実施例3~11による熱可塑性ポリウレタンエラストマの特性
(これらの組成物は表3に示す)

試 験	DIN 規格	単位	3	4	5	6	7	8	9	10	11
100%モジュラス	53 504	MPa	26.3	35.1	29.8	32.2	34.8	31.5	30.8	26.4	28.5
300%モジュラス	53 504	MPa	44.8	-	51.4	54.9	55.9	52.4	52.9	43.5	50.9
引張強度	53 504	MPa	52.7	48.7	56.5	55.4	55.9	55.6	54.9	45.8	56.0
破断伸び	53 504	%	354	266	338	302	300	323	321	321	341
ショア硬度A/D	53 505		98/65	99/69	98/68	97/68	98/72	98/70	99/69	97/65	98/66
弾性度	53 512	%	48	50	51	51	54	52	50	47	48
耐摩耗性	53 516	mm ³	-	19	-	-	17	-	-	-	-
引裂伝播抵抗	53 515	KN/m	138	179	-	151	172	172	148	153	174
23℃における所定の 屈曲における撓み応力	52 452	MPa	25.7	43.2	29.1	31.1	44.1	37.3	34.1	30.1	30.4
-20℃における所定の 屈曲における撓み応力	53 452	MPa	61.6	80.2	61.8	66.0	78.9	72.1	71.6	59.2	81.7
-10℃での衝撃/引張 強度試験		%	211	114	207	204	109	124	145	143	58
密 度	53 479	Mg/m ³	1.11	1.12	1.11	1.11	1.12	1.12	1.12	1.15	1.14
収 縮 率		%	0	0.8	0.8	0.8	0	0.8	0	1.6	1.6

例 / 2 ~ / 6 (比較例)

比較例 / 2 ~ / 6 を第 5 表に示す。これらの比較例に関連する機械的な特性を表 6 に示す。

例 / 2 の熱可塑性ポリウレタンから共鎖長延長剤を用いずに生成される試験試料は明らかな分離の徴候を示す。さらに破断伸び、弾性、引裂伝播抵抗などのような機械的特性および低温挙動は本発明の対応する実施例 / 1 におけるものよりも劣っている。

本発明による安定剤を用いない場合の例 / 3 に関連する試験試料の低温可撓性はポリオール熱的な劣化のため本発明の実施例 / 1 と比較した場合に劣っている。

例 / 4 は唯一つの鎖長延長剤 (1,6-ヘキサジオール) を含んでいる。熱可塑性処理サイクルは極めて長く、弾性は極めて小さくそして収縮率は極めて大きい。

本発明によるグラフトゴムを用いない場合の比較例 / 5 および / 6 に関連する試験試料は硬質セグメントの著しい分離を示す。それらの着色の際

には縞が生じそして約 3.2 倍までの大きな収縮率を示すとともにその低温特性は劣っている。

(以下余白)

表 5
比較例
成分 例 1 (重量%による量)

		12	13	14	15	16
ポリテトラメチレンエーテルジオール (OH価 / 12)	a	15.4	15.3	15.3	17.7	17.4
ポリテトラメチレンエーテルジオール (OH価 56)	a	15.4	15.3	15.3		17.4
1,4-ブタンジオールエタンジオールアジピン酸エステル (OH価 54)	a				17.7	
2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール	a	0.1		0.1	0.1	0.1
イルガノックス-1010 (実施例 / 参照)	a	0.2		0.2	0.2	0.2
シアノアクリル酸エステル (UV-340) (実施例 / 参照)	a	0.2		0.2	0.2	0.2
カルボジイミド (実施例 / 参照)	a				0.2	
1,4-ブタンジオール	b	13.2	12.3		14.2	13.9
1,6-ヘキサジオール	b		1.4	16.2	1.6	1.6
4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン (2,4-異性体 2.5% を含む)	c	45.3	45.4	42.5	47.9	49.0
ステアリルアミド	d	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
グラフトゴム(D) (実施例 / 1)	e	10.0	10.0	10.0		
NCO : OH 比		1.06	1.06	1.06	1.01	1.01

